

MOLECULE, LAYERED MEDIUM AND METHOD FOR CREATING A PATTERN**Publication number:** JP11509271 (T)**Publication date:** 1999-08-17**Inventor(s):****Applicant(s):****Classification:**

- international: C07D487/22; C09K3/00; G03F7/00; G11B9/14; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/26; C07D487/00; C09K3/00; G03F7/00; G11B9/00; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/26; (IPC1-7): C07D487/22; C09K3/00; G11B9/00

- European: G03F7/00A; Y01N4/00

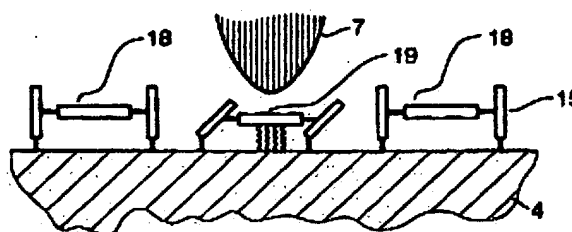
Application number: JP19970534028T 19970206**Priority number(s):** WO1997IB00083 19970206**Also published as:**

WO9835271 (A1)
US6031756 (A)
JP3525934 (B2)
EP0892942 (A1)
EP0892942 (B1)

Abstract not available for JP 11509271 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9835271 (A1)**

The invention relates to molecules which can be attached to a substrate (4) and switched between different stable or metastable conformations (18, 19). At least one of these conformations (19) is generated and/or stabilized by the proximity of the substrate (4). The invention further relates to a layered medium comprising such molecules and to a method to switch such molecules in a controlled way. The layered medium is useable as resists for lithographic applications, data storage media, and promoter of electron transfer between two media. The method is useable to generate and interrogate patterns in the layered medium.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-509271

(43) 公表日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl.^a

識別記号

F I

C 0 9 K 3/00

C 0 9 K 3/00

A

G 1 1 B 9/00

G 1 1 B 9/00

// C 0 7 D 487/22

C 0 7 D 487/22

審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 36 頁)

(21) 出願番号 特願平10-534028
 (86) (22) 出願日 平成9年(1997) 2月6日
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 9月22日
 (86) 国際出願番号 PCT/IB97/00083
 (87) 国際公開番号 WO98/35271
 (87) 国際公開日 平成10年(1998) 8月13日
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71) 出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
 アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州アーモンク、オールド・オーチャード・ロード(番地なし)
 (72) 発明者 ジムゼフスキー、ジェームズ、ケイ、
 スイス国リュシュリコン、ローシュトラレーセ 15
 (72) 発明者 ユング、トーマス
 スイス国タールヴィル、クラリデンシュトラレーセ 2
 (74) 代理人 弁理士 坂口 博 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子、層状媒体、およびパターン形成方法

(57) 【要約】

本発明は、基板(4)に取り付け可能で、異なる安定または準安定配座(18、19)間で切り替え可能な分子に関するものである。これらの配座(19)のうち、少なくとも1つは、基板(4)に近接することにより発生および(または)安定化される。本発明はさらに、上記の分子からなる層状媒体、および上記の分子を制御された方法により切り替える方法に関するものである。この層状媒体は、リソグラフィ応用分野におけるレジスト、データ記憶媒体、および2つの媒体間における電子移動を促進するものとして使用できる。開示した方法は、層状媒体中のパターンを発生させ、識別するのに使用できる。

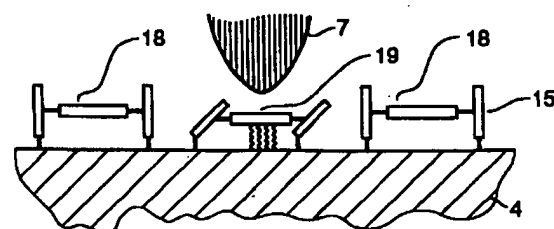


Fig. 1c

【特許請求の範囲】

1. 少なくとも1つの接続(2)によって相互に結合された少なくとも2種類のエンティティ(1、3)を含む分子であって、基板(4)に取り付け可能で、上記エンティティ(1、3)の上記基板(4)または相互にもしくはその両方に対する配列が異なることにより識別可能な、少なくとも2つの異なる安定または準安定な配座(18、19)間の切り替えが外部の影響下で可能であり、上記分子が上記基板(4)に取り付けられた場合、上記配座のうち第1の配座(18)では、上記エンティティ(1、3)のうち第2のエンティティ(3)と上記基板(4)間の第2の引力(5)により上記分子が上記基板(4)に引きつけられ、上記エンティティ(1、3)のうち第1のエンティティ(1)が上記基板(4)に対して、上記第2の引力(5)と比較して無視できる第1の引力(6)を有する位置を有し、上記配座のうち第2の配座(19)では、上記第1のエンティティ(1)が上記第1の引力(6)により上記基板(4)に結合する位置を有することを特徴とする分子。
2. 基板(4)上の分子の位置が、配座(18、19)のうち少なくとも1つに固定されることを特徴とする、請求項1に記載の分子。
3. 分子が第1および第2の配座(18、19)間で可逆的に切り替え可能であることを特徴とする、請求項1または2に記載の分子。
4. 第1のエンティティ(1)が分子内に中央位置を有し、第2のエンティティ(3)が上記第1のエンティティ(1)に移動可能に接続された少なくとも1個の周辺エンティティを含むことを特徴とする、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の分子。
5. 請求項1ないし4のいずれか一項に記載の分子を複数含み、基板(4)上に完全または不完全な単一層(15)の形状で配置された層状媒体。
6. 分子が、いずれの配座(18、19)においても、切り替えの間においても、基板(4)上の固定位置を保持することを特徴とする、請求項5に記載の層状媒体。
7. 配座(18、19)のうちの少なくとも1つにある分子が基板(4)に沿っ

て移動可能であり、上記分子が熱的励起により上記基板（４）の一部が一時的に被覆されないように基板（４）に沿って移動を続け、上記配座（１８、１９）のうち少なくとも他の１つにおいて、上記分子が上記基板上の固定位置にあることを特徴とする、請求項５に記載の層状媒体。

８．基板（４）が導電性であり、配座（１８、１９）の１つにおいて、分子が上記基板（４）が隣接する非金属媒体へ電子を注入する能力を与え、上記配座（１８、１９）の他の１

つにおいては、上記電子注入能力がそれより小さいことを特徴とする、請求項５ないし７のいずれか一項に記載の層状媒体。

９．上記層状媒体の分子の配座（１８、１９）間を切り替えることにより、発光能力を種々の効率に切り替えることが可能な有機発光ダイオードの、電子注入電極の少なくとも一部であることを特徴とする、請求項８に記載の層状媒体。

１０．請求項５ないし９のいずれか一項に記載の層状媒体に所定のパターンを形成する方法において、第１段階で上記層状媒体の領域を選択し、第２段階で上記選択した領域中の上記分子を配座（１８、１９）のうちの１つから、上記配座（１８、１９）のうちの他の１つに切り替える構造化手段に、上記選択した領域を露出させることを特徴とする方法。

１１．第３段階で、配座（１８、１９）の一方にある分子を第１の分子除去手段により除去することを特徴とする請求項１０に記載の所定のパターンを形成する方法。

１２．次の段階で、前段階後上記基板（４）の固定位置に残留する分子をパターンニング・マスクとして使用して、基板（４）にパターンを形成することを特徴とする、請求項１０または１１に記載の所定のパターンを形成する方法。

１３．最後の段階で、第２の分子除去手段により基板（４）から分子を除去することを特徴とする、請求項１０ないし１２のいずれか一項に記載の所定のパターンを形成する方法。

１４．構造化手段として、切り替え機能を行い、形成すべきパターンの形状に対

応する経路で層状媒体に沿って移動可能な少なくとも1個のスタイラス(7)を使用することを特徴とする、請求項10ないし13のいずれか一項に記載の所定のパターンを形成する方法。

15. 構造化手段として、切り替え機能を行い、形成すべきパターンに従って構造化された突起(21)を有する、少なくとも1個のスタンプ(20)を使用することを特徴とする、請求項10ないし14のいずれか一項に記載の所定のパターンを形成する方法。

16. 構造化手段として、切り替え機能を行い、パターンを形成するために、層状媒体に近接、または接触して配置され、アクチュエータ(31)を個別に稼動することができる、少なくとも1個のアクチュエータ・アレイ(30)を使用することを特徴とする、請求項10ないし15のいずれか一項に記載の所定のパターンを形成する方法。

17. 構造化手段として、少なくとも1個の照射装置、または粒子ビーム装置を使用することを特徴とする、請求項10ないし16のいずれか一項に記載の所定のパターンを形成する方法。

18. 識別手段として、請求項14ないし17のいずれか一項に記載の構造化手段を使用する、請求項5ないし9のいずれか一項に記載の層状媒体中、または基板上のパターンを識

別する方法。

【発明の詳細な説明】

分子、層状媒体、およびパターン形成方法

技術分野

本発明は、様々な配座において基板の表面に密着することのできる分子、1つの配座から他の配座に切り替えることによりこのような分子の層にパターン形成する方法、ならびにこのようなパターン形成した層の、リソグラフィ、データ記憶、および表示技術への使用に関するものである。

背景技術

過去40年にわたるコンピュータ技術の劇的な進歩は、3つの基本的なハードウェア要素、すなわち記憶装置、プロセッサ、およびディスプレイの他に比を見ない発達によるものである。3つの分野のすべてにおいて、表面構造化の技術および科学は不可欠な重要性を有する。小型化および高密度化の傾向は、性能、信頼性、および生産性の改善とあいまって、表面および境界面の、分子または原子レベルまでの良好な制御をますます必要とする。

現在、集積回路および記憶装置の設計の基準は、最も重要な従来の構造化技術には、原理的な限界に近づいているものがあるほど小さくなっている。たとえば、標準的な光学リソグラフィは、波長の約2分の1、紫外線放射については約1

40 nmより大きい寸法が限界である。CD-ROMのビットサイズは、現在の発光ダイオードは波長が800ないし1000 nmの赤色光を放射するため、約0.5 μ mに制限される。明らかに、設計基準をさらに減少させるためには新しい技術を必要とする。

ディスプレイ技術に関しては、パネル設計がフラット化の傾向にあるため、大型のマトリックス・アドレス可能な画素アレイの必要性が増大している。ここでの技術的な問題は、小型化ではなく、エネルギー効率、収率、およびコストである。現在、液晶ディスプレイ(LCD)がフラット・パネル技術で主要な役割を果たしている。LCDセルは、電圧を適当に供給することにより、光の透過性が変化する。薄膜トランジスタ(TFT)のアレイが、個々のLCDセルをオン・オフすることにより、優れたコントラストが達成される。しかし、この方法は高

価であり、TFT-LCDも相応して高価である。さらに、LCDは外部光源、すなわち白色光をフィルタに通すことにより得られる各種の色により照射されなければならないため、一般にエネルギー効率が悪いという欠点がある。これらの欠点のため、ディスプレイ業界はLCD技術に代わる可能性のある技術への関心が大きい。

発光ダイオード(LED)は、LCDよりエネルギー効率が高いが、現在入手できるLEDは大規模ディスプレイ・パネルには高価すぎる。したがって、この分野での現在の研究

開発活動は特に、低コスト大量生産に有望な有機LED(OLED)に集中している。OLEDの設計および特性に関する概要は、J. R. シーツ(J.R. Sheats)、H. アントニアディス(H. Antoniadis)、M. ヒューシェン(M. Hueschen)、W. レオナード(W. Leonard)、J. ミラー(J. Miller)、R. ムーン(R. Moon)、D. ロイトマン(D. Roitman)、およびA. ストッキング(A. Stocking)、「Organic Electroluminescent Devices」、Science、Vol.273、p.884、1996年に記載されている。主として、OLEDは金属電極と透明な半導体電極との間に挟まれた重合体の層で構成される。現在のOLEDの主な欠点は、環境との化学的相互作用、および電極材料に対する重合体の電子的特性の整合が悪いために必要とされる、過度に高いエネルギーでの電子注入による劣化により耐用寿命が短いことである。

しかし、電極と重合体との境界面に隣接する分子を改質することにより、電子注入能力に影響を与えることが可能である。たとえば、A. ハラン(A. Haran)、D. H. ウォルデック(D.H. Waldeck)、R. ナーマン(R. Naaman)、E. ムーンズ(E. Moons)、およびD. カーヘン(D. Cahen)、「The Dependence of Electron Transfer Efficiency on the Conformational Order in Organic Monolayers」、Science、Vol.263、p.948-950、1994年に、オクタデシルトリクロシラン(OTS)分子の単分子層の、シリコン電極から電

解質水溶液への電子移動(ET)過程への影響が記載されている。

O T S層は、加熱することにより、1つの配座から他の配座に変換することができる。異なる配座は、ある分子結合の湾曲 (bending) または屈曲 (flexing) により生じる分子の異なる幾何形状に対応する。

本発明の発明者は、電流電圧特性は、O T S分子の被覆率 (degree of coverage) だけではなく、O T S分子の配座にも依存することを見いだした。1つの実験で、層が1つの配座から他の配座に変換されると、0.2 Vの電圧における逆電流は、4.5 μ Aから0.2 μ Aに変化した。

微小構造の制御された製造に向けての研究は、近年の走査型プローブ顕微鏡 (S P M) の開発により大幅に促進されている。S P Mのプローブ・チップが、原子的、または原子に近い解像度で試料の表面構造の変化を監視するだけでなく、同様のスケールで表面を改質 (modify) させるのにも使用できることが、多くの例により確認されている。たとえば、T. A. ジュン (T.A. Jung)、R. R. シュリットラー (R.R. Schlittler)、J. K. ギムゼウスキー (J.K. Gimzewski)、H. タン (H. Tang)、およびC. ジョアチム (C. Joachim) は、Science、Vol.27L p.181、1996年に、S P Mチップの影響により、各分子を所定の新しい固定位置に移動することができ、または位置を変化することなく改質させることが

できる、あるいはその両方が可能なことを示している。これらの研究を追求する中で、分子の柔軟性 (flexibility) がこのような操作に重要な役割を果たすことが見出された。

基板上の固定された順序の分子層は、たとえばラングミュア・プロジェクト (L B) 膜もしくは自己集合単分子層 (S A M) 膜を形成し、または協同自己集合を行い、または昇華もしくは配座エピタキシにより付着している分子により形成される。

分子は、それを構成する各種のエンティティ (entities) の (準) 安定な配向または位置あるいはその両方により特徴づけられる各種の配座で存在することができる。これらの分子の各種エンティティは、他のエンティティの原子へよりも強く相互間で結合している、個々の原子または分子に類似の原子のサブエンティ

ティで構成される。個々のエンティティ間の接続は、エンティティの相対的回転運動の軸として機能することのできる単分子結合であることが多い。各種の配座間の切り替え (switching) は、通常このようなエンティティの回転リアライメントで行われる。このようなエンティティに構造化される分子は、有機化学では標準的なものである。

発明の目的および効果

本発明は、いくつかの安定なまたは準安定な配座の存在によって、これらの配座を個々に、または外部の影響によりあ

る範囲内で決定し、切り替え (switch) られる、切り替え可能な分子の基板への固定に関する。

異なるエンティティを適切に組み合わせることにより、1つの配座ではある種の適用例の必要条件を満たし、他の配座では大幅に異なる分子が設計できる。このような変化を受ける技術的に重要な特性には、化学活性、導電性、色、分子寸法、および基板への密着力などがある。反対に、これらの変化は各種の識別 (interrogating) 技術により、ある種の分子またはそのような分子の層状媒体の配座を特定するのに使用することができる。このような分子の異なる配座は、配位座標における系の分子/基板のポテンシャル・エネルギーの極小によって定義される。通常、この座標の関数としてプロットした場合、ポテンシャル・エネルギーが少なくとも2つの特徴のある極小を有するように、2つの配座間の各変換について関連する配位座標を定義することができる。これらの極小の位置と深さにより、これらの配座にあるエンティティのそれぞれの構造的配置と、熱励起または外部の影響あるいはその両方に対する安定性が決まる。最も深い極小は、分子の安定な配座に対応する。他の配座はすべて準安定である。対応するエネルギー極小とその近傍との間のエネルギー障壁が、室温で25 meVに及ぶ熱エネルギーと比較して十分大きい場合、分子は無期限に準安定な配座で存在することができる。

配座切り替えの原因となる外部の影響には、たとえば、巨視的なスイッチのよ

うに、分子を他の配座に急速に移動する程度に変形する機械的な力、分子が他の配座の基底状態に崩壊するよう、励起状態に上昇させる光または電子の放射、分子が熱励起またはトンネリングにより他の配座に転じる (flip) 程度に、特定のエネルギー障壁の高さまたは幅あるいはその両方を低下させる電場の供給などがある。以下、「配座」の用語は、外部の影響による切り替えが可能な、分子の配座のみをいうものとする。

本発明の第1の目的は、異なる配座で基板に取り付け可能な種類の分子を提供することにある。これらの配座の少なくとも1つは、基板表面の近傍で生じまたは安定化され、あるいはその両方が行われる。さらに、これらの分子は、構造化手段によって与えられる外部の影響により、これらの配座のうち、少なくとも2つの間で切り替え可能である。

たとえば、超真空下で(100)配向のCu結晶表面上に新しく付着させたCu-テトラ(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ポルフィリン(Cu-TBP-ポルフィリン)分子は、遊離分子の配座と類似の配座に残留する。この配座では、分子の周辺エンティティは、中央エンティティの平面に対して垂直に配位され、中央エンティティは、相互作用の力に影響されることがほとんどないほど、基板表面から十分遠くにある。しかし、この中央エンティティは、STM

のチップにより押し下げられると、引力、ここでは接着力のため、基板に向かって強く引かれ、チップが除去されてもこの第2の状態のままになる。すなわち、系Cu-TBP-ポルフィリン/基板は、遊離の分子と異なり、双安定性(bistable)である。

Cu-TBP-ポルフィリンを例とする独立請求項1に記載の分子は、異なるエンティティで構成され、物理的接着または化学結合の形成あるいはその両方により基板に取り付けることができる。このことは、これらの分子が基板表面に沿って自由に運動することができても、これらの分子の位置は少なくとも1つの寸法に固定されるという利点がある。さらに、基板は切り替え中に分子にかかる力をバランスさせ、または分子が電場に露出されると電極として機能するという利点もある。請求項1に記載の分子はさらに、基板が存在するときのみ、配座の1

つが安定であるという性質がある。具体的には、エンティティの1つは切り替え中に、基板とそのエンティティとの間に作用する引力が、第1の配座では無視できるほど小さいが、第2の配座では切り替え後そのエンティティが基板表面に安定に密着するほど強くなるように、基板に対する位置を変える。このことは、自由空間で1つの配座にのみ存在する分子は、基板に取り付けられて双安定性となり、したがって後述の各種の適用例で 사용할ことができるという利点を有する。基板との相互作用の劇的な変化は、基

板に支配された配座では分子は完全に不動であるが、他の配座では基板表面に沿って運動可能であり、またはその逆であるという利点も有する。

請求項2に記載の分子は、少なくとも1つの配座で基板上のある位置に固定され、したがって識別手段または構造化手段により個別にアドレスすることができるという利点を有する。特に、構造化手段は、分子を選択して、1つの配座から他の配座に切り替えることができる。分子の固定は、特定の分子の配座または複数のこのような分子の配座を、識別手段により局所的に個別に決めることができるという利点も有する。

請求項3に記載の分子は、2つの配座間で順番に繰り返し切り替えることができ、これにより表示装置または読み書き記憶装置に応用できるという利点を有する。

請求項4に記載の分子は、明白な、したがって実現しやすい設計概念により構造化できるという利点を有する。すなわち、中央エンティティは観察可能な物理的、化学的特性を支配するように設計することができ、一方1個または数個の周辺エンティティは、分子の構造全体を画定し、または潜在的に中央エンティティを保護し、または分子を基板に接続する「脚」を形成し、あるいはそれらの組合せを実施することができる。請求項4に記載の分子のさらに有利な特徴として、切り替え工程中に、たとえば周辺エンティティを垂直から斜

め位置に傾斜させることにより、中央エンティティの基板からの距離を変化させることができる。その結果、分子は第1の配座では基板表面に沿って移動可能に

なるが、第2の配座では完全に固定される。さらに、分子は第1の配座では溶媒により容易に除去でき、第2の配座より高さが高くなる。また、分子の電子状態の特性は2つの配座で大幅に異なる。したがって蛍光などの分子の光学的特性は2つの配座で劇的に異なる。

請求項1ないし請求項4に記載の切り替え可能、取り付け可能な分子の予想される適用例は、個々の分子の大きさより（はるかに）大きい面積についての被覆、制御または改質あるいはそれらの組み合わせを必要とする。したがって、本発明の第2の目的は、請求項1ないし請求項4に記載の分子からなる層状媒体を提供することにある。

完全な単分子層の形状の、請求項5に記載の層状媒体は、下層の基板を効果的に保護する高密度の被膜を形成する利点を有する。一方、請求項5に記載の不完全な単分子層は、基板の部分を露出して、層状媒体を除去しなくても、媒体を改質することによりこの部分にアクセスすることができるという利点を有する。

請求項6に記載の層状媒体は、分子がどの配座にあっても固定されるという利点を有する。このことは、分子が再現可能にアドレスできるため、分子を情報担体または可逆切り替

え要素として使用する適用例で好ましい。

請求項7に記載の層状媒体は、不完全な単分子層の分子が熱励起により水平方向へ位置を連続的に変化する利点を有する。したがって、基板の一部は恒久的に分子により被覆されない。すなわち、この部分はある期間環境に露出され、この期間に改質手段の攻撃を受ける。一方、分子が完全な単分子層を形成する配座では、基板表面は環境の影響から恒久的に遮蔽される。

請求項8に記載の層状媒体は、分子が基板から層状媒体上に位置する媒体へ、またはその逆の電子移送を制御する局所的な電気スイッチとして機能する利点を有する。切り替えは、1つの配座では基板から、または基板への電子の放出を容易にするが、他の配座では放出に好ましくないような、層状媒体中の分子の電子レベルの配置によって可能になる。

請求項9に記載の適用例は、層状媒体のOLEDへの取り込みにより、注入能

力が構造化手段によりオンオフできる電子注入層が与えられるため、層状媒体の重要な適用例である。たとえば、構造化手段はOLEDの2個の電極に供給される短い電圧パルスを与えることができる。代替方法として、たとえば、圧電的に発生する圧力パルスが、切り替えを起こすことができる。切り替え可能な電子注入層の機能は、現在のアクティブLCDに使用される薄膜トランジスタの機能と類似している。

請求項5ないし請求項9に記載の層状媒体の、多くの予想される適用例は、この層状媒体または下層の基板あるいはその両方中に所定のパターンを生成することを必要とする。したがって、本発明の第3の目的は、このようなパターン形成を好ましく行う方法を提供することにある。

請求項10ないし請求項13は、層状媒体、および任意で下層の基板を構造化する工程の、多様な変形を開示する。

請求項14ないし請求項17は、局所的に、制御された方法で、1つまたはいくつかの外的影響を与えることにより、パターンを形成する方法を開示する。これらの外的影響には、巨視的なスイッチのように分子が異なる配座に転じることができる程度に分子を変形させる機械的な力、分子が他の配座の基底状態へ崩壊することができる励起状態に分子を引き上げる光または電子の照射、または特定のエネルギー障壁の高さまたは幅あるいはその両方を、分子が熱励起もしくはトンネリングにより他の配座に転じる程度に減少させる電場の供給などがある。

請求項10に記載の方法は、分子が1つの配座にある領域と、分子が他の配座にある他の領域とからなる層状媒体中に所定のパターンを形成する利点を有する。層状媒体は、分子がすべて当初は同一の配座にあるように製作することが好ましい。その後他の配座に変換すべき領域は、第1の段階で適当な構造化手段により選択し、第2の段階でこれに影響を与

える環境に露出する。

請求項11に記載の方法は、いずれか1つの配座にある分子が選択的に基板から除去され、基板が層状媒体に被覆された領域と、基板表面が被覆されていない

他の領域とからなる所定のパターンが後に残るという利点を有する。第1の分子除去手段はこの目的に使用され、分子除去手段として溶剤または湿式もしくは乾式エッチャントを用いることができる。

請求項12に記載の方法は、請求項10および任意で請求項11に記載の方法で処理された基板の表面が、基板表面の保護されていない部分を攻撃する改質手段に露出することにより、パターンの形状に構造化されるという利点を有する。改質手段は、基板表面の保護されていない部分から材料を除去するか、この部分に材料を付着させることができる。請求項7に記載の層状媒体を使用した場合、この層状媒体は改質手段を基板にアクセスさせることができるため、この処理工程は任意である。

請求項13に記載の方法は、基板から層状媒体の残渣を除去し、基板表面に所定のパターンを後に残すという利点を有する。第2の分子除去手段をこの目的に使用することができる。この手段は第1の手段と同様、溶剤または湿式もしくは乾式エッチャントとすることができるが、層状媒体の一部の、または層状媒体の一部であった分子をすべて除去する能力を有するものでなければならない。完全に除去することは、た

例えば集積回路電子エレメントの製造において、必要に応じて基板をさらに処理できる利点を有する。

請求項14に記載の、可動の誘導スタイラス (stylus) によるパターン形成は、基板上の層状媒体の、極めて小さい部分を選択し、切り替えることができるという利点を有する。これにより、基板上に対応して小さい寸法の構造を描くことができる。基板に沿ってのスタイラスの経路をプログラミングし直すことにより、自由にパターンの形状が変更できることも、この方法の利点である。スタイラスの外部の影響には、たとえば、機械的圧力、電場または電子もしくは光子のビームへの露出などがある。したがって、このパターン形成方法は、たとえば研究開発における試験など、十分な柔軟性を必要とする適用例に特に適している。

請求項15に記載の、スタンプによるパターン形成は、非常に簡単であるという利点を有する。とくに、パターンが非常に複雑な構造をしていても、すべての

パターンを同時に形成することが可能である。さらに、パターンは容易に、大量に複製することができる。したがって、このパターン形成方法は、たとえば、請求項6に記載の層状媒体を記憶媒体として使用した、コンパクト・ディスク型の読み取り専用記憶キャリアなどの大量生産に適している。

請求項16に記載の、アクチュエータ・アレイによるパターン形成は、パターン形成手段、すなわちアクチュエータ・

アレイが、基板に対して固定の位置に残存するという利点を有する。活性化すべきアレイ・エレメントに適切にアドレスすることにより、パターンの形状を自由に変化させることができることも、この方法の利点である。特に、機械的運動を必要としないため、いくつかのエレメントを同時に平行して操作すれば、高速処理が可能となる。したがって、このパターン形成方法は、たとえば読み書き記憶装置または表示装置の切り替えエレメントとして使用した場合など頻繁に可逆的なパターン変更を行う適用例に適している。

アレイのエレメントは、たとえば、電極、圧電ペスル (pestle)、またはシャッタ付きの照射されたアパーチャなどの光源とすることができる。電極は、層状媒体の分子を局部的に電場または電子ビームに露出させる利点を有する。圧電ペスルは、機械的圧力を与えるか、または媒体に衝撃波を送ることができるという利点を有する。光源は、層状媒体の分子を新しい配座に崩壊する励起電子状態にするという利点を有する。

請求項17に記載の照明または粒子ビーム装置によるパターン形成は、パターン形成に市販のリソグラフィ装置が使用できるという利点を有する。

請求項14ないし請求項17に記載のいくつかの方法を好ましい形で組み合わせることも可能である。たとえば、パターン形成工程でSPMチップのアレイを使用して、処理能力

を増大させることができる。

請求項18に記載のパターン識別は、ある領域にある分子の配座を、パターン形成に使用する手段と同一の手段で決定することができるという利点を有する。

このことは、形成したパターンを、スポットでどうにかして修正することができる位置の誤り (potential error) に関して制御することができる利点も有する。もう1つの主要な利点は、記憶媒体として層状媒体を使用する場合、読み取り処理に必要な、既存のパターンの形状を決定する能力である。

発明の概要

本発明は、特定の単分子、分子アセンブリ、およびデータ記憶のための基板との界面における単分子層の、新種のレジストとして、または各種の分子装置に関連する適用に関するものである。主要な操作は、界面を接する基板と共に、分子の官能性を設計することにより形成される分子の配座間の切り替えである。具体的には、界面を接する基板の関連する特性を考慮した官能性の設計により得られた分子の双安定性を使用することである。記載した実施例は、ポジティブおよびネガティブ・レジストの適用、および超高密度記憶を含む。

本発明はさらに、分子の特性、特に電子移動および光子放射率のアドレスおよび切り替えの方法を提供する。

分子を1つの配座から他の配座に切り替える活性化エネルギー

ギ一および機構は、分子の構造、内部柔軟性、および分子と基板との総合相互作用により選択することができる。分子／基板の系は、切り替えのポテンシャル障壁が、熱エネルギー kT (T は信頼性のある操作温度を示す) より十分高い場合に最適に調節できる。

この分子は、既存の方法で合成することができる。基板表面におけるこの分子の不動化により、マイクロおよびナノ・オーダーの製造装置、および以後の任意の処理方法の使用が可能になる。新種のレジストとして分子層中にこの分子を適用することにより、ナノメートル・スケールのパターンの形成が可能になる。開示した分子、層状媒体、および方法により、広い適用性と、他の確立された、および開発中の方法との多様な組み合わせが可能になる。

ここに提示する実施例には、レジスト適用例、超高密度記憶および表示の適用例が含まれる。本発明は、基板上の位置のアドレス指定、切り替え、ならびに分子の特性、とりわけ基板への密着度および電子移動効率の識別を行う方法を提示

する。

ここに開示する分子のクラスに属する様々な分子ならびに様々な開示の方法により、広範囲の適用ならびに既に定着したまたは開発中の他の技術との併用が可能となる。

図面の簡単な説明

本発明の例は、図面に示されており、下記に詳細に説明する。

第1 a 図は、第1の安定な配座にある中心エンティティと周辺エンティティを有する分子を示す図である。

第1 b 図は、第2の安定な配座にある中心エンティティと周辺エンティティを有する分子を示す図である。

第1 c 図は、異なる安定な配座にある3個の分子と、1本のスタイラスを有する基板を示す図である。

第2 a 図は、第1の安定な配座にある4個の等しいエンティティを有する分子を示す図である。

第2 b 図は、第2の安定な配座にある4個の等しいエンティティを有する分子を示す図である。

第3 図は、Cu-テトラ- (3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) ポルフィリン (Cu-TBP-ポルフィリン) の構造式を示す図である。

第4 a 図は、自由空間 (破線) および基板表面近傍 (実線) における分子の、特定の配位座標に関するポテンシャル・エネルギーを示す図であり、このポテンシャル・エネルギーにより、基板近傍に新しいポテンシャル井戸が発生する。

第4 b 図は、自由空間 (破線) および基板表面近傍 (実線) における分子の、特定の配位座標に関するポテンシャル・エネルギーを示す図であり、このポテンシャル・エネルギーにより、基板近傍にある既存のポテンシャル井戸が強化さ

れる。

第5 a 図は、層状媒体の選択した領域の分子を、SPMのチップにより1つの配座から他の配座へ切り替える装置を示す図である。

第5b図は、層状媒体の選択した領域の分子を、スタンプにより1つの配座から他の配座へ切り替える装置を示す図である。

第5c図は、層状媒体の選択した領域の分子を、電気アクチュエータ・アレイにより1つの配座から他の配座へ切り替える装置を示す図である。

第6a図ないし第6e図は、切り替え可能、取り付け可能な分子の完全単分子層を有する基板の表面を構造化する工程を段階的に示す図である。

第7a図ないし第7e図は、切り替え可能、取り付け可能な分子の不完全単分子層を有する基板の表面を構造化する工程を段階的に示す図である。

第8a図は、この実施例ではSTMチップである可動スタイラスにより、層状媒体の分子の配座を識別する装置を示す図である。

第8b図は、第8a図に示す装置のチップが層状媒体の表面に沿って移動する時の、トンネル電流の変化を示す図である。

第9図は、1つが電子注入プロモータとして機能する2つ

の異なる配座に存在する切り替え可能、取り付け可能な分子を有する層状媒体を有するOLEDを示す図である。

発明の詳細な説明

本発明の各種の実施例について、下記に説明する。

第1a図は、ここでは中央エンティティである第1のエンティティ1と、周辺エンティティである2個の第2のエンティティ3で構成される分子の略図である。第1のエンティティ1は、接続2を介して第2のエンティティ3に結合している。エンティティ3は、第2の引力5により基板4に密着している。この分子は第1の配座18にあり、中央エンティティ1と周辺エンティティ3は互いに直角に配向している。この配向は、接続2の方向性(directionality)に関してエネルギー的に好ましい。中央エンティティ1は基板4からある距離を置いて位置し、この位置では第1の引力6、ここでは基板4が中央エンティティ1に作用する近距離の接着力が小さく、したがって図示されていない。第2の引力5による分子と基板4との相互作用は周辺エンティティ3の基板表面にすぐ近くの部分に限定される。したがって、第1の配座18は、自由空間または溶液中の分子の安定

な配座にほぼ等しい。

第1b図に、中央エンティティ1が基板4の表面に近付くように周辺エンティティ3を横に傾斜させた第2の配座19にある分子が示されている。この場合、中央エンティティ1

は基板4に向かった強い引力6の影響を受けている。中央エンティティ1の位置は、追加の引力6と、接続2の傾斜による発生する復元力とのバランスにより決定される。第2の配座19は、分子が自由空間または溶液中にある場合は存在しない。傾斜角は、この分子の該当する配位座標として用いられる。

第1c図は、変換、すなわちここではSPMチップであるスタイラス7の影響により第1の配座18から第2の配座19への切り替えを概略的に示す。このモジュールは、基板4上の分子の完全単分子層15からなる層状媒体の一部である。SPMチップ7は、たとえば機械的圧力を分子に与えることにより、選択した分子を切り替えさせる。

第2a図および第2b図は、2つの配座18および19にある他の種類の分子を示す。この分子は、4個の接続2により閉じたチェーンの形で互いに結合した第1のエンティティ1、第2のエンティティ3、および2個の第3のエンティティ8で構成されている。ここでは、4個のエンティティ1、3、8は同一である。第2a図は、接続2の傾斜した形状がこの分子にとってエネルギー的に好ましいため、エンティティ1、3、8が平行四辺形の形で配列された、第1の配座18にあるこの分子を示す。第2のエンティティ3は、第2の引力5を介して基板4に密着している。他のエンティティ1および8は、基板4から遠すぎるため、大きな引力を受けな

い。

第2b図は、第1のエンティティ1と第2のエンティティ3が基板4上に平坦に横たわり、第3のエンティティ8が第1のエンティティ1と第2のエンティティ3の上に横たわった第2の配座19にある分子を示す。第1のエンティティ1および第2のエンティティ3はそれぞれ、基板4がもたらす引力5および6を受

ける。第3のエンティティ8は、凝集力9によりエンティティ1および3に牽引される。第2の配座19にある分子の形状は、接続2の強い変形を示唆する。得られた弾力は引力6と凝集力9とにより平衡を保つ。接続2の傾斜角の1つは、この種の分子に対する配位座標として選択することができる。

第3図は、第1図による2つの配座18および19で基板4上に存在することができる分子の1つであるCu-テトラ(3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ポルフィリン(Cu-TBP-ポルフィリン)の構造式を示す。中央エンティティ1がCu-ポルフィリン部分である。周辺エンティティ3は、4つのブチルフェニル基である。接続2は、それぞれ中央エンティティ1と周辺エンティティ3のC原子間の方向性(directional)分子結合からなる。周辺エンティティ3は、これらのC-C軸を中心として回転することができ、平均傾斜角はこの分子の該当する配位座標である。

第1の配座18では、第1a図に示すように、周辺エンテ

ィティ3は、図の平面からC-C軸を中心として90度回転している。したがって、周辺エンティティ3は、そのC-C軸に対する周辺エンティティ3の空間的広がりにより与えられる距離を超えて、中央エンティティ1が基板4に近付くのを防止する。第2の配座19では、第1b図に示すように、周辺エンティティ3は、図の平面とほぼ平行に配向し、これにより中央エンティティ1と基板4とを接触させる。

第4a図および第4b図は、それぞれ第1図および第2図に示す2つの分子のエネルギー・ポテンシャルEを、それぞれ該当する配位座標 ϕ の関数として概略的に示したものである。破線の曲線10と、実線の曲線12はそれぞれ、自由空間、および基板4に隣接する分子のポテンシャルを示す。第4a図で、破線の曲線10は極小ポテンシャル11および2つの極大ポテンシャル14を、実線の曲線12は3つの極小ポテンシャル、すなわち1つの相対的に高い極小ポテンシャル11と、2つの相対的に低い極小ポテンシャル13を有する。

第4a図の、破線の曲線10の単一極小ポテンシャル11は、自由空間にはエネルギー的に好ましい配向は1つしかなく、それは第1の配座18の配向である

ことを示している。基板4に取り付けると、さらに2つの極小ポテンシャル13が、基板4と中央エンディティ1との間に作用する第1の引力6により得られる。極小13は、ポテンシャル・エネルギー

が極大14の場合に生じるため、遊離分子に最も好ましくない関連配位座標 ϕ の値で得られる。極小13は、第2の配座19に対応する。いくつかのポテンシャル極小13、11が存在することは、2つ以上の安定または準安定な配座間で分子を切り替えることができることを示す。

第2図に示す種類の分子についての、自由空間での安定な配座を第2a図に示す。第2b図に示す配座も、凝集力9により原理的に可能である。得られたポテンシャル曲線10を第4b図の破線の曲線で示し、したがって、すでに自由空間では等しくない極小11および13を有するが、第2の極小13は浅い。したがって、熱励起により分子が対応する配座に長期間とどまることが防止される。基板4は、第1の引力6によりこの第2の配座を安定化する。これを第4b図の実線の曲線12における深い極小13で示す。

第5a図ないし第5c図は、基板4上の完全単分子層15として配置された切り替え可能な分子を有する層状媒体と、パターンが形成されるように所定の領域で選択的に分子を切り替える3つの装置を示す。分子は第1の配座18から第2の配座19に切り替えられる。図では2つの配座を、それぞれ「H」および「-/」の線により示す。

第5a図は、たとえばSPMチップなどのスタイラス7を使用したパターン形成を示す。スタイラス7を単分子層15に近接させて水平に移動させると、接触した分子が第1の配

座18から第2の配座19に切り替えられる。所定の領域を第1の配座18のままにするには、これらの選択した領域の上を移動する間、スタイラス7を引き上げることができる。

第5b図は、突出部21を有するスタンプ20を使用したパターン形成を示す。単分子層15の所定の領域を切り替えるものとする。突出部21は、層状媒体

の領域に機械的圧力を与え、単分子層15の領域の分子を第1の配座18から第2の配座19に切り替える。

第5c図は、個別のアクチュエータ31からなるアクチュエータ・アレイ30を使用したパターン形成を示す。単分子層15の所定の領域が、単分子層15にある分子を第1の配座18から第2の配座19に切り替える電場に露出される。切り替えるべき領域は、個別のアクチュエータ31を電圧供給ライン33に接続する電気スイッチ32により選択される。電圧供給ライン33は、基板4に接続した第2の電圧供給ライン34に対して電圧 U_s に保持されている。

第6a図ないし第6e図、および第7a図ないし第7e図は、リソグラフィ工程において、基板4の表面にパターンを形成するための、取り付けおよび切り替え可能な分子の単分子層の使用を示す。この適用例では、単分子層15はレジストの機能を有する。

第6a図ないし第6e図は、基板4に密着させた、第1図の「H」型配座18にある分子などの、配座18および19

の両方にある分子からなり、完全単分子層15で構成される層状媒体に必要な種々の工程を示す。

第6a図および第6b図は、たとえば第5図に示す分子を第1の配座18から第2の配座19に切り替える装置の1つを使用してパターン形成する前後の、基板4上の分子の単分子層15を示す。第6c図に示す次の工程では、第1の配座18の分子が、第1の分子除去手段により除去される。次に、第6d図に示すように、基板4を第2の配座19にある残りの分子とともに、基板4の被覆されていない領域を選択的に攻撃する改質手段42に露出する。ここでは第6d図に示す所定のエッチング深さである所望の改質レベルに達すると、改質手段42から層状媒体を除去することにより改質工程を終了し、残留する分子の単分子層15を第2の分子除去手段により除去すると、第6e図に示すように、基板表面上に隆起したパターンがあとに残る。

第7a図ないし第7e図は、最初は移動可能で基板4上に不完全単分子層15を形成する第1の配座18にある分子からなる単分子層15に適用できる、代替

のリソグラフィ工程を示す。第1の配座18にある分子と基板4との間に作用する第2の引力5が十分に小さいため、表面の一部が一時的に分子により被覆されないように、基板4に沿って分子が熱運動を行うことができる。

第7a図および第7b図は、たとえば第5図に示す分子を

第1の配座18から第2の配座19に切り替える装置の1つを使用してパターン形成する前後の、基板4上の分子の単分子層15を示す。この第2の配座19では、分子は基板4上に平坦に位置し、引力(5、6)により結合している。この第2の配座19では、これらは基板4の所定の領域を完全に被覆している。

第7c図に示す次の工程では、2つの配座18および19にある分子の単分子層15を有する基板4を、第1の配座18にある分子が基板表面に浮遊する(floating)基板4の領域を選択的に攻撃する改質手段42に露出する。熱により誘起される分子の運動により、改質手段42は第1の配座18にある分子がある領域内のすべての場所に到達する。配座18にある分子は、基板4にゆるく結合しているのにすぎないため、改質手段42により基板4から除去される。しかし、第2の配座にある分子は、基板4が変更されるのを防止する。改質は材料除去工程である必要はなく、第2の配座にある分子を遮蔽マスクとして使用して、必要な材料の層を成長させるなどにより、材料を追加する工程であってもよい。

その後の工程は、第6a図ないし第6e図に示す第1の工程と同様、すなわち、改質手段42を除去し、これによりエッチング工程を停止させ、さらに第2の配座19にある分子を除去する。実際に2つの工程の相違は、第6b図に示す第1の配座18に残っている単分子層15の、これらの部分を

除去する工程である。この工程は、第2の工程の場合、第1の配座18にある分子は基板4の表面上を移動可能であり、したがって改質手段42により基板4が攻撃されるのを恒久的には防止しないため、不必要である。

第8a図は、記憶媒体として、基板4上に2つの配座18および19を有する単分子層の形態の、取り付けおよび切り替え可能な分子を有する層状媒体の使用を示す。情報は、変化する配座18、19中に記憶される。配座18および19

は寸法、電気抵抗、反射率、透過率、磁気特性などに影響を与えることがあるため、層状媒体の領域におけるこれらの特性の1つまたはいくつかを変更することは、記憶された情報を検索するのに使用することができる。パターンは、第5図に示す装置の1つを使用して形成、すなわち書き込むことができる。パターンに記憶された情報を識別、すなわち読み取る目的で、ここでは走査型トンネル顕微鏡（STM）のチップであるスタイラス7を、近接させ、好ましくは一定の距離で単分子層15に沿って移動させる。

第8b図は、トンネル電流 I_t と時間 t との関係を概略的に示す。電子のトンネリングの確率は、チップ先端の下にある分子の配座18および19に敏感に依存するため、トンネル電流は2つの異なる値の間で変動する。ビット値「1」および「0」は、容易にトンネル電流 I_t の2つの異なる値に割り当てることができる。

第9図は、これまで知られていたOLEDと異なり、ここでは2つの配座18および19にある分子の単分子層15からなる層状媒体を内蔵するOLEDの断面を概略的に示す。OLEDの他の要素は、上部から底部に、透明電極60、連続発光重合体層61、および導電性基板4である。基板4および透明電極60は、電圧供給ライン33および34を介して電圧 U_s に接続されている。

図は、基板4から注入される電子62および重合体層61から発射される光子63も示す。基板4は、透明電極60に対する電子注入対向電極として機能する。重合体層61に注入される電子は、光子63の発射によりエネルギーを失う。注入の確率は、重合体層61と基板4との境界面の特性、すなわち単分子層15の電子移動（ET）能力に敏感に依存する。電子移動（ET）能力は、分子の電子状態により決まる。分子の電子状態は、分子の配座18および19が異なることによって異なる。したがって、単分子層15中の分子を適切に設計することにより、それぞれの分子を第1の配座18から第2の配座19に変えることにより、このようなOLEDを効率の高い発光状態から暗状態へ、またはその逆に切り替えさせる。配座18と19の切り替えは、第5図で説明した装置による方法と類似の方法、たとえば短い電圧パルスを与えることにより行うことができる。電

極4および60を適切に構造化することにより、OLEDの所定の領域での電子移

動(ET)能力をオン・オフさせることができ、したがって発光をオン・オフさせる。このような能力は、OLEDのディスプレイへの応用分野に有用で、アクティブLCDにおける薄膜トランジスタ・スイッチの機能と同様な機能を与える。

要約すれば、本発明はいくつかのエンティティ1、3に分割可能な分子に基づくものである。エンティティ1、3は、たとえば電子軌道2を結合することにより幾分柔軟に接続されている。エンティティ1、3は、相互に異なる配向で、安定または準安定に配置することができ、異なる配向は分子の配座18および19に対応する。安定な配向は、異なる配座18および19の配位座標に関する分子のポテンシャル・エネルギーの極小、またはそれら配座における配位の性質によって与えられる。分子は、異なる配座18および19の少なくとも1つで、所望の基板4の表面に、安定に密着する。切り替えは、相互にまたは基板4に対するあるいはその両方について、エンティティ1、3の相対的回転または並進運動あるいはその両方で行うことができる。

記載した実施例のほか、データ記憶、リソグラフィ、分子電子移動、および光電装置からの発光における分子の配座の切り替えでは、一般に、配座が分子系の物理的・化学的特性を決定することを示すことが重要である。したがって、分子の配座の設計、集積、およびアドレス指定のための記載した方法は、他の物理的・化学的検出機構と組み合わせることができる。

る。上述の装置および方法は、検出またはナノスケールの機能構造を組み立てるため、互いに、および他の技術と組み合わせることができる。具体的に、上記技術は、カンチレバー型センサ、振動リード磁力計、NMR、ESR、免疫センサ、導波および回折光学センサ、単一光子検出/単一分子分光分析装置など、どのような検出方法とも組み合わせることができる。また、代替特性も、開示の方法により、制御されまたは切り替えることができる。一般に、たとえばクロモフォ

リティ (chromophority)、ホトクロミック作用、エレクトロクロミック作用、触媒作用、酵素作用、薬効作用、比反応性 (specific reactivity)、スピン・レベル、免疫作用、NMRラベル、ホルモンなど、どのような化学官能性も、配座の切り替え／活性化と組み合わせることができる可能性がある。例として、有機超電導体の超電導のパターニングまたは制御、たとえば1つのある配座では隠され、他の配座ではある反応物質に露出される基による選択的化学反应性の制御、たとえば層の磁気、光反射率など、層の磁氣的、電氣的特性変化などがある。設計された配位系を混合したものは、特性を現すために利用することができる。上記の配位的不活性形態に隠された比反応性の例を使用して、種々の反応前駆物質を特定して合成する (integrated) ことができる。この実施例に具体的に記載した粒子ビーム、光学リソグラフィ、スタンピングなどの集積技術 (integration techniques) のほか、

配位形態の励起、組み立ておよび集積の技術、たとえば接触力なども使用できることが証明されている。また、化学的自己アセンブリ技術、LIGAなど、機能構造をリソグラフィにより集積する進歩した探求的な手段のほか、進歩した「ボトム・アップ」集積技術を使用することもできる。書き込み媒体はいずれも読み取り媒体としても使用することができる。一般に、どのような読み取り機構も使用することができる。

【図1】

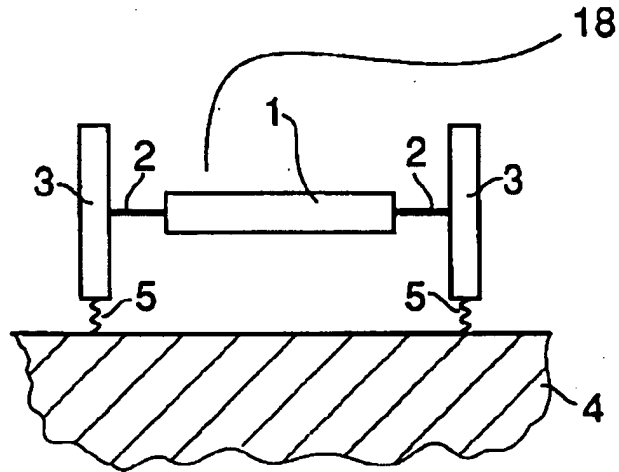


Fig. 1a

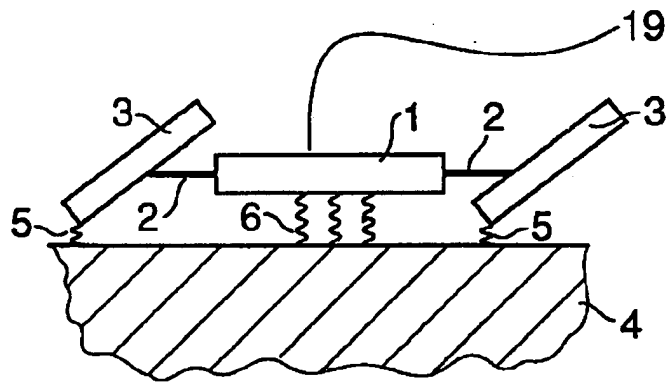


Fig. 1b

【図1c】

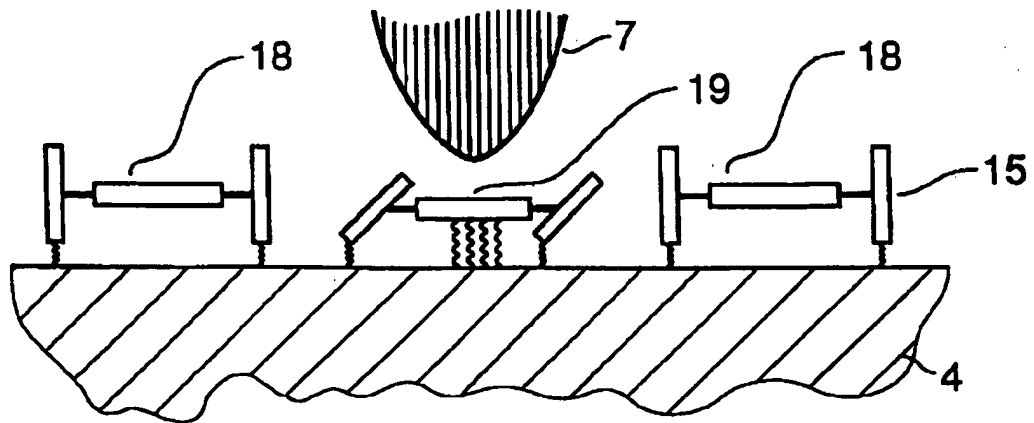


Fig. 1c

【図2】

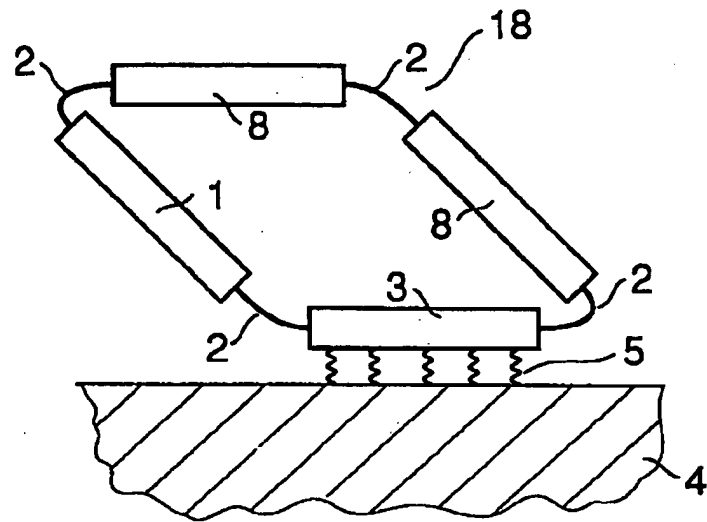


Fig. 2a

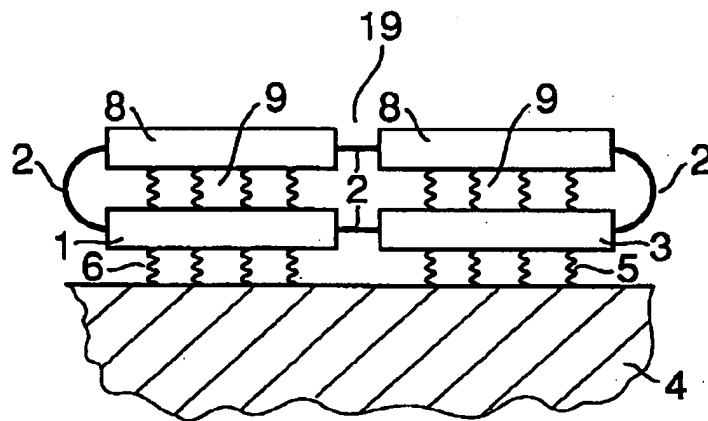


Fig. 2b

【図3】

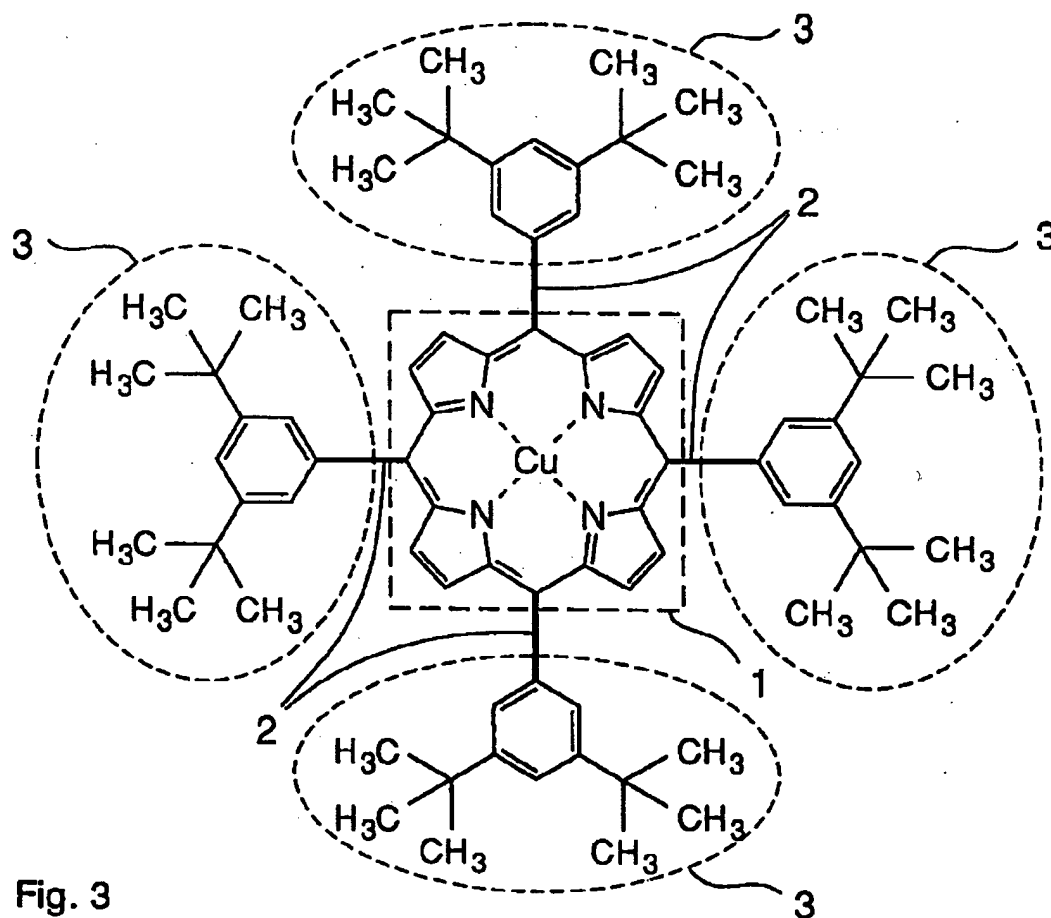


Fig. 3

【图 4】

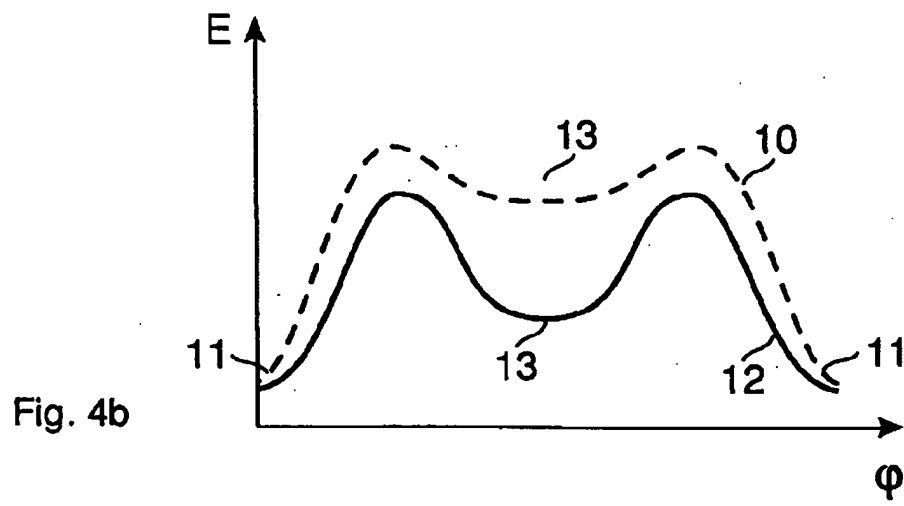
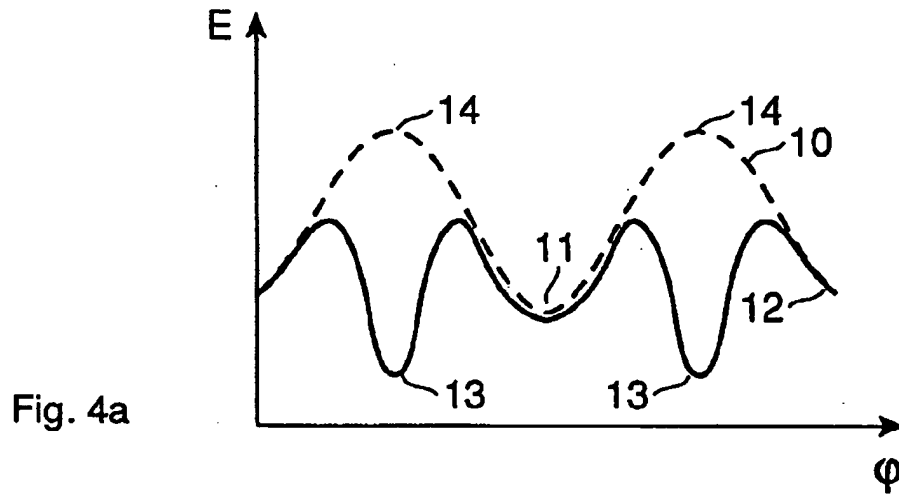


Fig. 5a

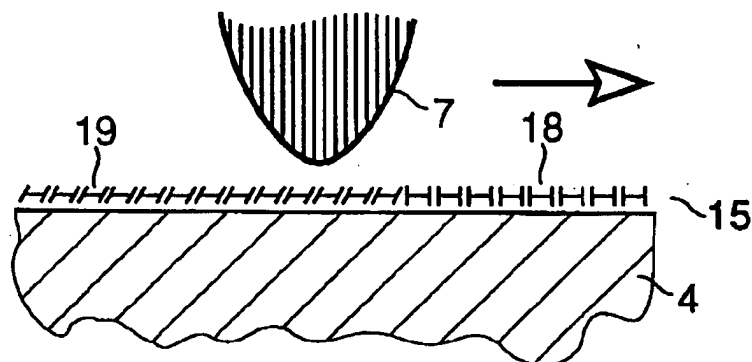


Fig. 5b

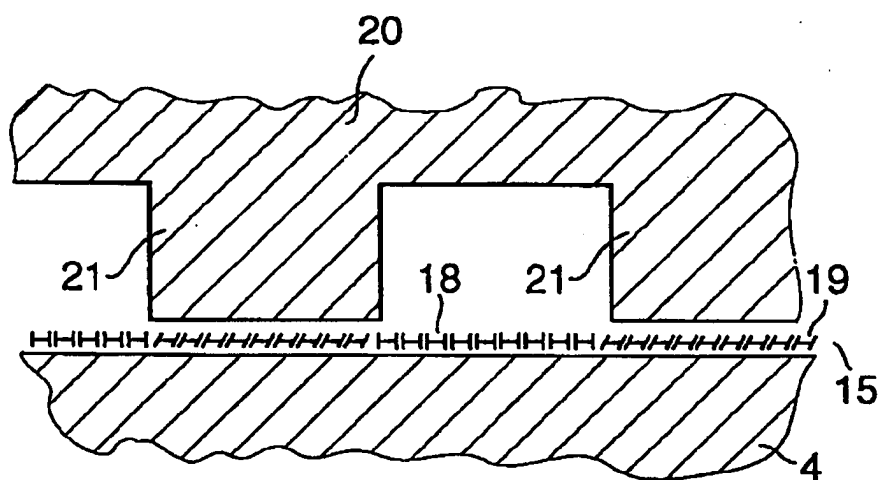
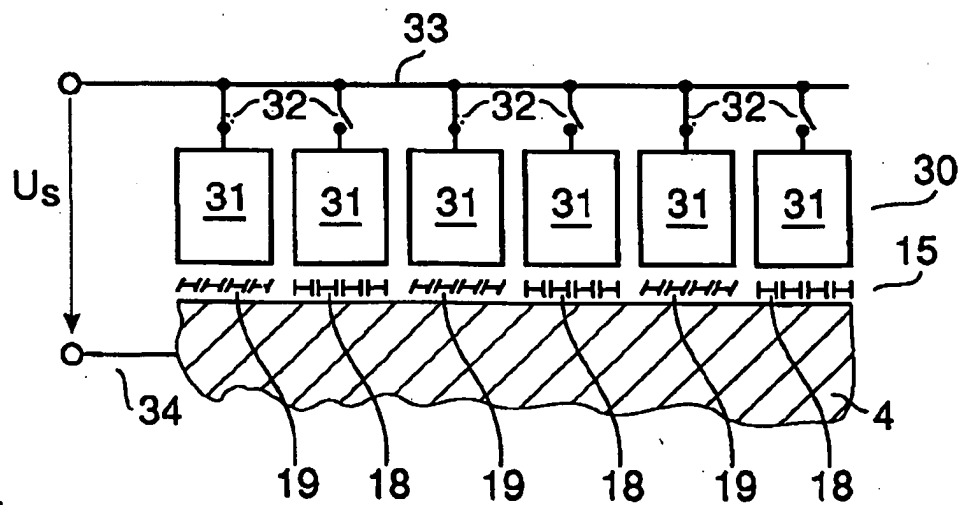


Fig. 5c



【図6】

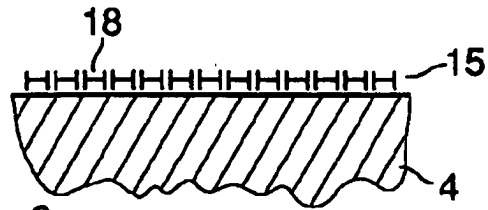


Fig. 6a

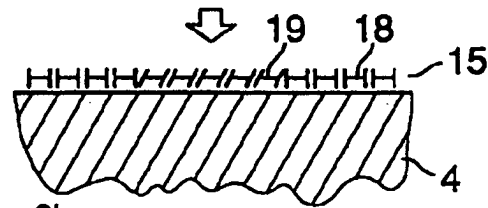


Fig. 6b

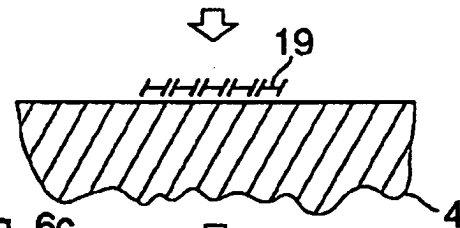


Fig. 6c

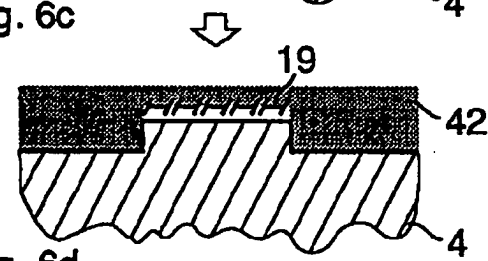


Fig. 6d

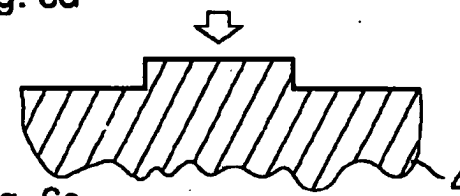


Fig. 6e

【図7】

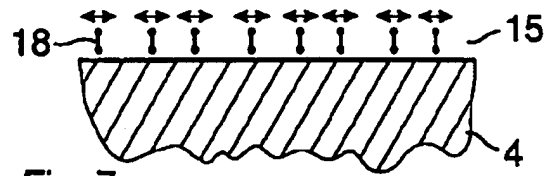


Fig. 7a

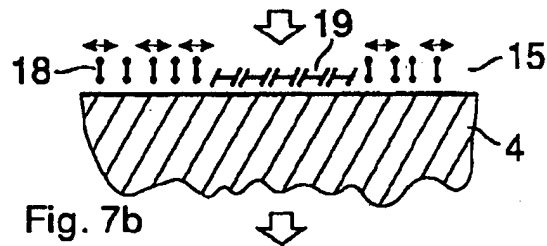


Fig. 7b

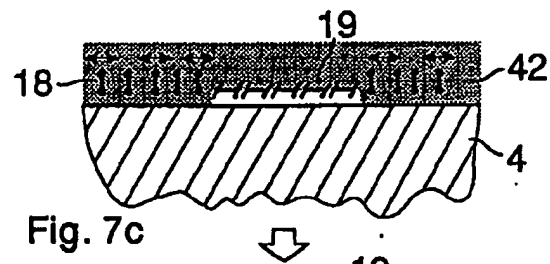


Fig. 7c

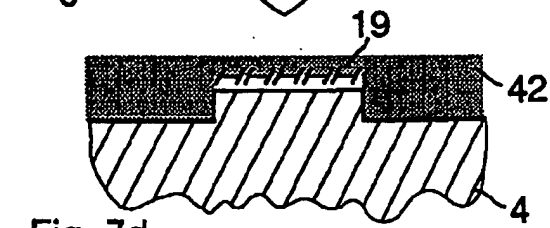


Fig. 7d

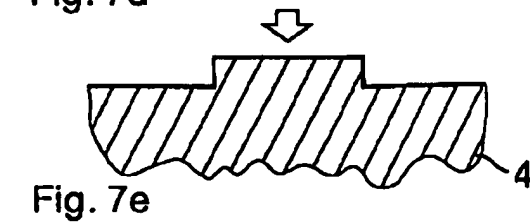
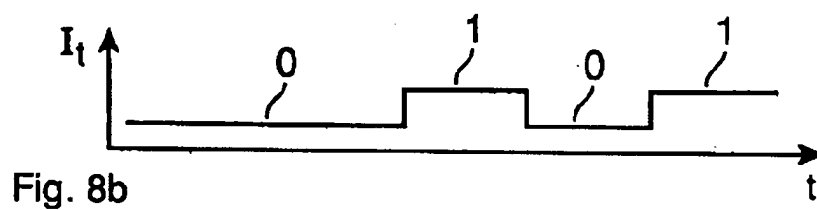
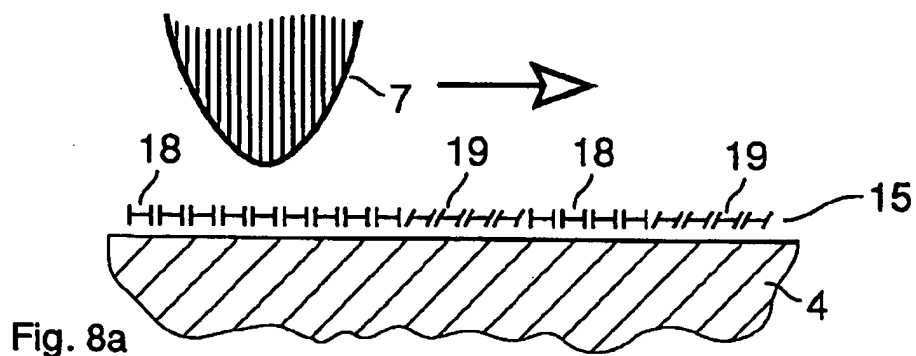
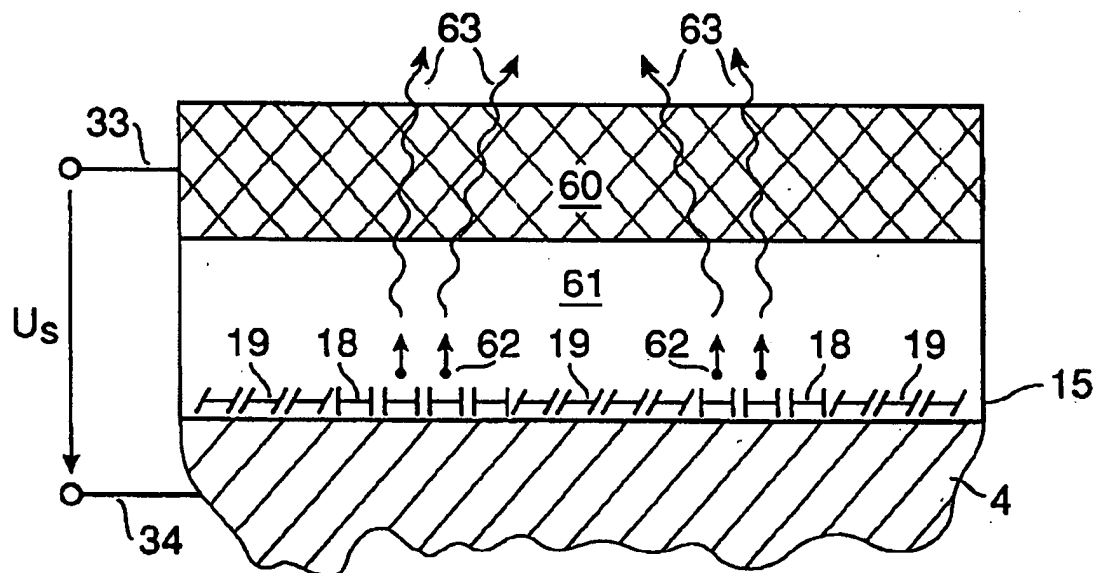


Fig. 7e

【図8】



【図9】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/18 97/00083		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G03F7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 314 725 A (MORISHITA) 24 May 1994 see column 3, line 23 - line 30 see column 5, line 9 - line 20; claim 1 -----	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 October 1997		Date of mailing of the international search report 06. 11. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-6040, Tr. 31 651 spa nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Magrinos, S. <i>S. Magrinos</i>

Information on patent family members

PCT/IB 97/00083

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5314725 A	24-05-94	JP 6136547 A	17-05-94

フロントページの続き

(72)発明者 シュリットラー、ラート、アール、
スイス国シューネンヴェルク、ヒットナー
シュトラッセ 7